

# VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

Nro 43

ENSO-GUTZEIT OY:N UIMAHARJUN  
SULFAATTISELLULOOSATEHTAAN  
AKUUTTI MYRKKYKUORMITUS

Tiina Petänen

Aimo Oikari



V E S I - J A Y M P Ä R I S T Ö H A L L I T U K S E N

M O N I S T E S A R J A

Nro 43

ENSO-GUTZEIT OY:N UIMAHARJUN  
SULFAATTISELLULOOSATEHTAAN  
AKUUTTI MYRKKYKUORMITUS

Tiina Petänen  
Aimo Oikari

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

Julkaisua saa Pohjois-Karjalan vesi- ja ympäristöpiiristä

ISBN 951-47-0253-0

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen monistamo,  
Helsinki 1987

## SISÄLLYSLUETTELO

	sivu
1. JOHDANTO	5
2. SULFAATTISELLULOOSAN VALMISTUSPROSESSISTA	5
3. JÄTEVESIAINEISTO	6
4. JÄTEVEDET: MENETELMÄT JA TULOKSET	6
4.1. Fysikaalis-kemialliset tiedot	6
4.2. Hartsihapot	9
4.3. Kloorifenoliyhdisteet	11
5. MYRKYLLISYYSPÄÄSTÖT	18
6. SAIMAASEEN KOHDISTUVA MYRKKYKUORMITUS	27
7. TOKSISUUSTESTIT: MENETELMÄT JA TULOKSET	28
7.1. LC50 -testit vesikirpulle ( <u>Daphnia magna</u> )	28
7.2. LC50 -testit kirjolohelle ( <u>Salmo gairdneri</u> )	29
8. TIIVISTELMÄ	30
KIITOKSET	
KIRJALLISUUS	
LIITTEET	

## KÄYTETYT LYHENTEET

CP-yhdisteet	kloorifenoliyhdisteet
CP-3	2,4,6-trikloorifenoli
CP-4	2,3,4,6-tetrakloorifenoli
PCP	pentakloorifenoli
CG-2	4,5-diklooriguajakoli
3,4,5-CG-3	3,4,5-triklooriguajakoli
4,5,6-CG-3	4,5,6-triklooriguajakoli
CG-4	tetraklooriguajakoli
CC-3	3,4,5-trikloorikatekoli
CC-4	tetrakloorikatekoli
CS-3	trikloorisyringoli
RA	hartsihapot
Pi	pimaarihappo
Ip	isopimaarihappo
Le	levopimaarihappo
DHAA	dehydroabietiinihappo
Ab	abietiinihappo
Neo	neoabietiinihappo
GC	kaasukromatografi
LC50	pitoisuus, joka tappaa 50% koe-eläimistä
TU	toksisuusyksikkö
TER	toksisuusemissio eli myrkyllisyyspäästö (1000m <sup>3</sup> /d)
TEF	ominaistoksisuusemissio (m <sup>3</sup> /t sellua)
BOD <sub>7</sub>	biologinen hapenkulutus 7 vrk:ssa
COD	kemiallinen hapenkulutus
Sa	sulfaattiselluloosa
Si	sulfiittiselluloosa
C	kloorausvaihe
E	alkalivaihe
H	hypokloriittivaihe
D	klooridioksidivaihe
O	otsonivaihe
$\bar{x}$	keskiarvo
SD	keskihajonta
CV-%	variaatiokerroin ( $CV-\% = \frac{SD \times 100}{\bar{x}}$ )

## 1. JOHDANTO

Hartsihappojen todettiin olevan myrkyllisiä kaloille jo 1930-luvulla. Kuitenkin vasta viime vuosikymmenellä, pääasiassa Kanadassa, on saatu perusteellisempaa tietoa paperiteollisuuden jätevesien hartsihapoista. Skandinaviassa ja Suomessa hartsihappoihin on kiinnitetty melko vähän huomiota. Myös kloorivalkaisussa muodostuvien kloorifenoliyhdisteiden todettiin 1970-luvulla olevan myrkyllisiä. Hartsihapot ja kloorifenolit ovatkin selluteollisuudesta tulevista myrkyistä runsaimpia (Holmbom 1980).

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää Enso-Gutzeit Oy:n Uimaharjun sulfaattiselluloosatehtaan (Sa-tehdas) prosessijätevesistä ja vesistöön laskevasta kokonaisjätevedestä hartsihappojen ja kloorifenoliyhdisteiden pitoisuus ja päästöt. Lisäksi määritettiin akuutti tappava toksisuus vesikirpulle (Daphnia magna) ja kirjolohelle (Salmo gairdneri).

## 2. SULFAATTISELLULOOSAN VALMISTUSPROSESSISTA

Uimaharjun tehdas valmistaa valkaistua sulfaattiselluloosamassaa. Koivu on tehtaan massanvalmistuksen pääraaka-aine. Valmistusvaiheisiin kuuluu kuorimo, keittäminen, valkaisimo ja kuivaamo. Sulfaattikeitossa puuta käsitellään vahvasti emäksisellä keittonesteellä, joka koostuu erilaisista natriumyhdisteistä. Keiton aikana keittonesteeseen liukenee noin puolet puusta, josta tulee ns. mustalipeää. Kemikaalit otetaan pääosaltaan talteen ja käytetään uudelleen. Hukkaan menneet kemikaalit korvataan natriumsulfaatilla tai natriumhydroksidilla. Uudessa keittonesteessä, valkoliipeässä, ovat ne aktiiviset aineosat, jotka liuottavat ligniinin sekä puun hartsin, rasvat ja terpeenit.

Keittoliemestä peräisin olevat orgaaniset ja epäorgaaniset aineet poistetaan sellusta pesemällä. Pesusta saatu jäte-liemi väkevöidään haihduttamalla ja poltetaan.

Valkaisukemikaalien valinta riippuu etenkin halutun massan ominaisuuksista ja käyttötarkoituksista. Valkaisuprosessi yleensä alkaa kloorauksella (C), jolloin ligniini muuttuu osittain vesiliukoiseksi. Kloorin lisäksi tarvitaan emästä (NaOH). Uimaharjun tehtaalla aktiivisesta kloorista noin 15% on klooridioksidia (D; C/D-vaihe). Massa pestään välillä suotimessa, jolloin siitä poistuu yli puolet syntyneestä klooriligniinistä. Natriumlipeäkäsittelyssä (E) jatkuu ligniiniyhdisteiden poistuminen, joten suurin osa niistä aineista, jotka alussa antavat massalle sen ruskean värin, ovat tämän vaiheen jälkeen poissa.

Uuden pesuvaiheen jälkeen seuraa tavallisesti hypokloriittivalkaaisu (H), mikä kuitenkin Uimaharjussa on korvattu hapella (O), jolloin massa edelleen vaalenee ja ligniinijätteitä poistuu. Jos pyritään hypokloriittikäsittelyllä erit-

täin vaaleaan massaan, niin hyvä tulos syntyy massan lujouden kustannuksella. Sen sijaan voidaankin massa valkaista lujuuksia huonontamatta käyttämällä yhtä tai kahta klooridioksidivaihetta (D). Tämä säästää massaa, koska se varsinaisesti vaikuttaa ainoastaan ligniiniin.

Kun massasta poistetaan vesi ja se kuivataan, päästään noin 90 prosentin kuiva-ainepitoisuuteen. Kuivatus vaikuttaa valmistettavan paperin laatuun (Anon. 1979a ja Anon. 1979b).

### 3. JÄTEVESIAINEISTO

Tutkitut näytteet olivat pääasiassa kokoomia vesistöön laskevista jätevedestä. Aineisto kerättiin yhdeksän kertaa kesä-syyskuun 1986 välisenä aikana. Näytteet otettiin päivittäin automaattisella näytteenottimella. Prosessivesiä analysoitiin ja testattiin vain kerran (3.-4.9.). Päivittäisvedet (21) säilytettiin jääkaappilämpötilassa tehtaalla. Näistä määritettiin pH, minkä jälkeen jätevedet yhdistettiin viikottaisiksi kokoomanäytteiksi ja pakastettiin ( $-20^{\circ}\text{C}$ ). Liitteessä 2. on tiedot viikkoja vastaavista päivämääristä.

### 4. JÄTEVEDET: MENETELMÄT JA TULOKSET

#### 4.1. Fysikaalis-kemialliset tiedot

Uimaharjun sulfaattiselluloosatehtaalla mitattiin päivittäin sekä tehdään että Pielisjokeen laskevan jäteveden pH, lämpötila, johtokyky, kiintoainepitoisuus sekä biologinen ja kemiallinen hapenkulutus (Taulukot 1.1 ja 1.2). Viikolla 33 (8.-14.8.86) oli mäntyajo; muina viikkoina sellua tehtiin koivusta. Koivu- ja mäntyjaksojen välillä ei ollut fysikaalis-kemiallisissa ominaisuuksissa suuria eroja. Jäteveden lämpötila laski tehtaalta virratessaan Pielisjokeen. pH:n vaihtelut olivat suuria (3,3-7,1). Pielisjokeen virtaavassa vedessä natriumin pitoisuus vaihteli 123-178 mg/l. Sen sijaan kiintoaineen määrän lasku kokonaisjätevedestä vesistöön laskevaan jäteveeseen oli huomattava - keskimäärin 76%. Biologinen hapenkulutus ( $\text{BOD}_7$ ) vaihteli 62-155 mg/l. Kemiallista hapenkulutusta tarkkailtiin myös; sen arvot vaihtelivat 522-658 mg/l (Taulukot 1.1 ja 1.2). Edellä mainituilta ominaisuuksiltaan Uimaharjun sellutehdas ei merkitsevästi poikkea muista vastaavista tehtaista (Taulukko 2.)



Taulukko 1.1. Uimaharjun sellutehtaalta Pielisjokeen lasketun jäteveden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien viikottaiset keskiarvot kesällä 1986

viikko	°C	pH	johtokyky (uS/cm)	Na (mg/l)	kiintoaine (mg/l)	BOD <sub>7</sub> (mg/l)	COD (mg/l)
25	24	6,4	1082	178	39	149	658
26	23	7,0	867	145	29	62	522
28	27	6,3	911	135	37	115	640
29	25	4,3	826	123	27	101	572
30	27	4,0	1057	143	36	155	585
32	27	7,1	1028	138	43	112	537
33	24	6,6	867	127	33	101	642
35	20	6,9	995	156	39	113	569
CV-%	37	20	10	12	15	26	9

CV-% on variaatiokerroin.  $CV-\% = \frac{SD \times 100}{\bar{x}}$

Taulukko 1.2. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien viikottaiset keskiarvot kesällä 1986

viikko	°C	pH	johtokyky (uS/cm)	Na (mg/l)	kiintoaine (mg/l)	kuidut (mg/l)
25	35	3,7	1259	189	121	64
26	34	4,2	806	141	151	73
28	29	3,4	1086	154	124	75
29	33	3,3	1084	149	152	78
30	36	3,7	1243	175	154	94
32	35	6,2	1094	153	202	84
33	33	4,7	956	158	158	86
35	31	5,9	1047	224	138	63
CV-%	7	26	14	16	17	14

CV-% on variaatiokerroin.

Taulukko 2. Uimaharjun sellutehtaan Pielisjokeen laskevan jäteveden fysikaalis-kemialliset tiedot verrattuna eräiden muiden tehtaiden arvoihin

tehdas	käytetty raaka-puu	pH	kiintoaine (mg/l)	BOD (mg/l)	BOD (kg/t)	KMnO <sub>4</sub> (mg/l)
A	mänty	7,0	368	670	40,0	331
	koivu	6,8	224	500	37,5	2130
B		-	-	-	23,0	
C		-	-	-	51,2	
Uimaharju	mänty	6,6	158	101	29,4	641
	koivu	4,3-7,1	142	122	29,2	587

A = Holmbom ja Lehtinen, 1980

B = Anon., 1982a

C = Ruonala, 1976

Mäntyjaksolla klooria (Cl<sub>2</sub>) käytettiin Uimaharjun tehtaalla jonkin verran enemmän kuin koivujaksolla. Klooridioksidin (ClO<sub>2</sub>) käytön määrä pysyi lähes samanlaisena puulajista riippumatta. Kesällä 1986 klooria kului koivujaksolla keskimäärin 15,3+1,6 t/d ja mäntyjaksolla 19,8+3,8 t/d. Koivujaksossa klooridioksidia lisätään valkaisuissa 3,9+0,6 t/d ja 2,7+0,6 t/d mäntyajossa. Kloorin käyttömäärät ovat tehtaan ilmoittamia lukuja.

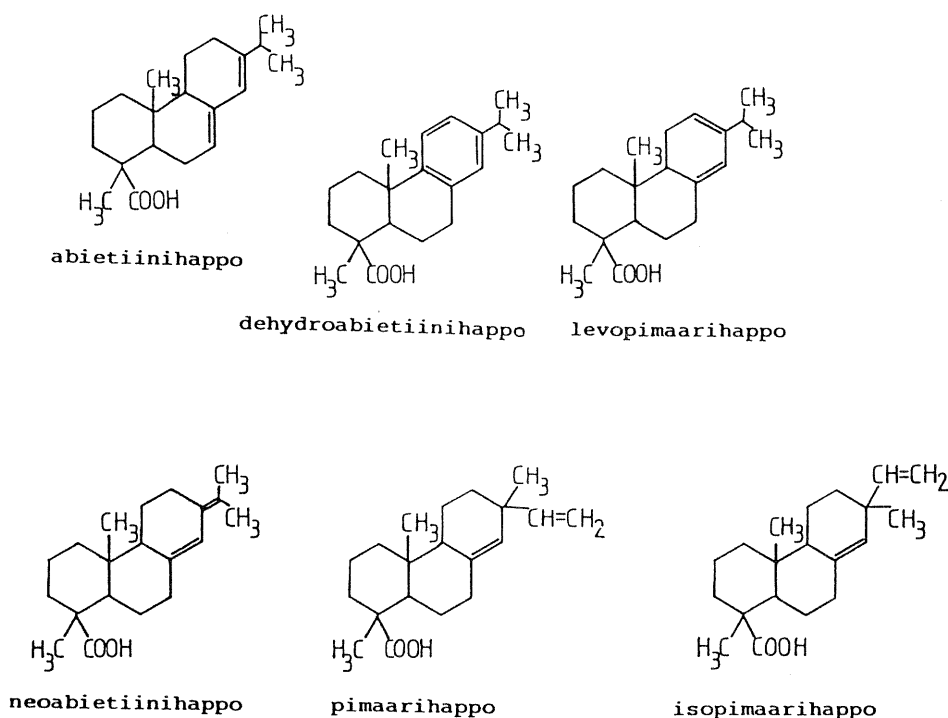
Tuotanto- ja jätevesimäärät pysyivät samansuuruisina koko tutkittavan ajanjakson (Taulukko 3). Viikon 26 pieni tuotantoluku suhteessa muiden viikkojen arvoihin johtuu siihen ajoittuneesta juhannuksesta.

Taulukko 3. Uimaharjun sellutehtaan tuotanto- ja jätevesimäärät näytteenottoviikkoa kohden

viikko	tuotanto (t/vko)	jätevettä (m <sup>3</sup> /vko)
25	2214	462520
26	1227	647050
28	1659	405510
29	2390	628280
30	2889	650565
32	2340	693430
33	2298	773220
35	2910	676170

#### 4.2. Hartsihapot

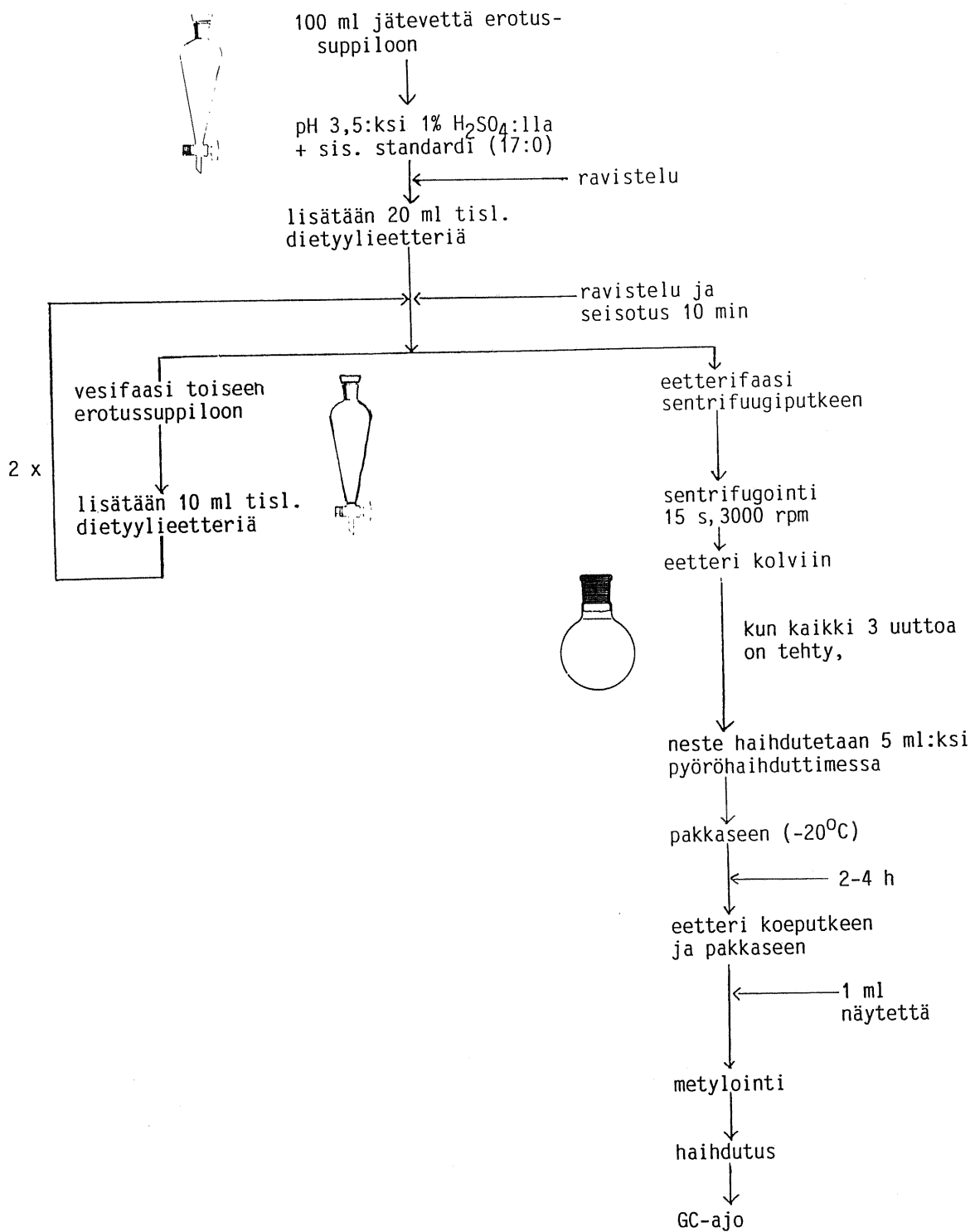
Jätevesistä analysoitiin seuraavat hartsihapot (RA) (Kuva 1): pimaarihappo (Pi), isopimaarihappo (Ip), levopimaarihappo (Le), dehydroabietiinihappo (DHAA), abietiinihappo (Ab), neoabietiinihappo (Neo).



Kuva 1. Hartsihappojen rakennekaavoja

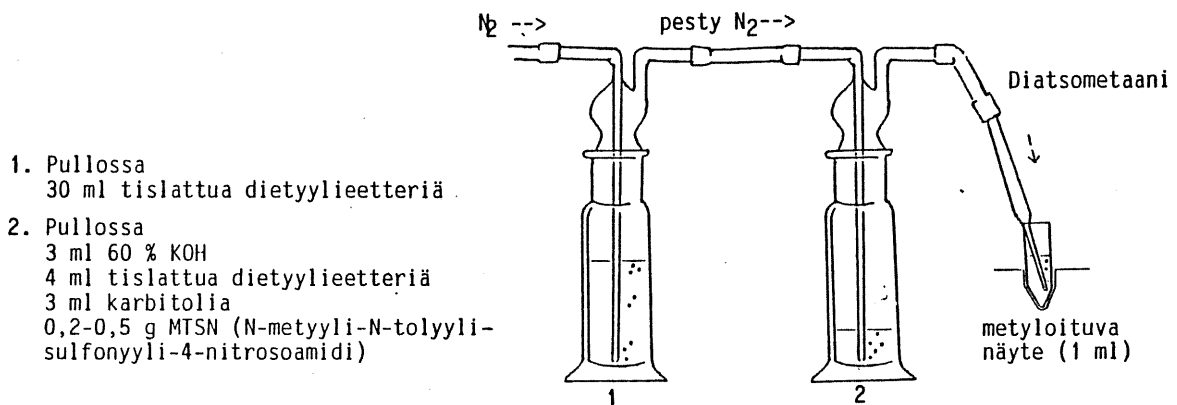
#### Analyysit

Hartsihappojen uutto tehtiin Junk ym. (1974) ohjeiden mukaan. Pakastetut jätevedet sulatettiin huoneenlämpöiseksi (20°C). Niistä otettiin 100 ml näyte, jonka pH säädettiin 3,5 rikkihapolla, ja lisättiin sisäinen standardi (17:0, heptadekaanihappo). Ensimmäinen uutto tehtiin 20 ml:lla uudelleen tislattua dietyylieetteriä. Kolmen minuutin ravistelun jälkeen annettiin faasien erottua. Vesifaasi valutettiin toiseen erotussuppiloon ja uutettiin vielä kahdesti 10 ml:lla dietyylieetteriä. Eetterifaasit sentrifugoitiin 3000 rpm 15 sekuntia. Kirkkaat eetterifaasit haihdutettiin pyöröhaihduttimessa 5 ml:ksi ja jäädytettiin, jotta näytteeseen mahdollisesti jäänyt vesi saataisiin pois. Uute säilytettiin -20°C:ssa, ellei voitu jatkokäsitellä välittömästi (Kuva 2).



Kuva 2. Hartsihappojen uutto ja derivointi (Junk ym. 1974)

Yhden ml:n näyte derivoitiin diatsometaanilla noin minuutti (Kuva 3). Metyloitunut näyte analysoitiin kaasukromatografisesti (GC) (Hewlett-Packard 5890A). Laitteessa oli 25 m siilikakapillarikolonni (SE-30 Nordibond) ja FI-detektori. Injektorin lämpötila oli 280°C ja detektorin 250°C. Uunin alkulämpö oli 150°C, josta sitä nostettiin kaksiporaisesti ensin 250°C:een (4°C/min) ja sitten 280°C:een (10°C/min). Loppulämpötilaa pidettiin 8 minuuttia. Integraatorina käytettiin Hewlett-Packard 3392A.



Kuva 3. Hartsihappojen metylointi jätevesiuutteesta

#### Pitoisuuksien laskeminen

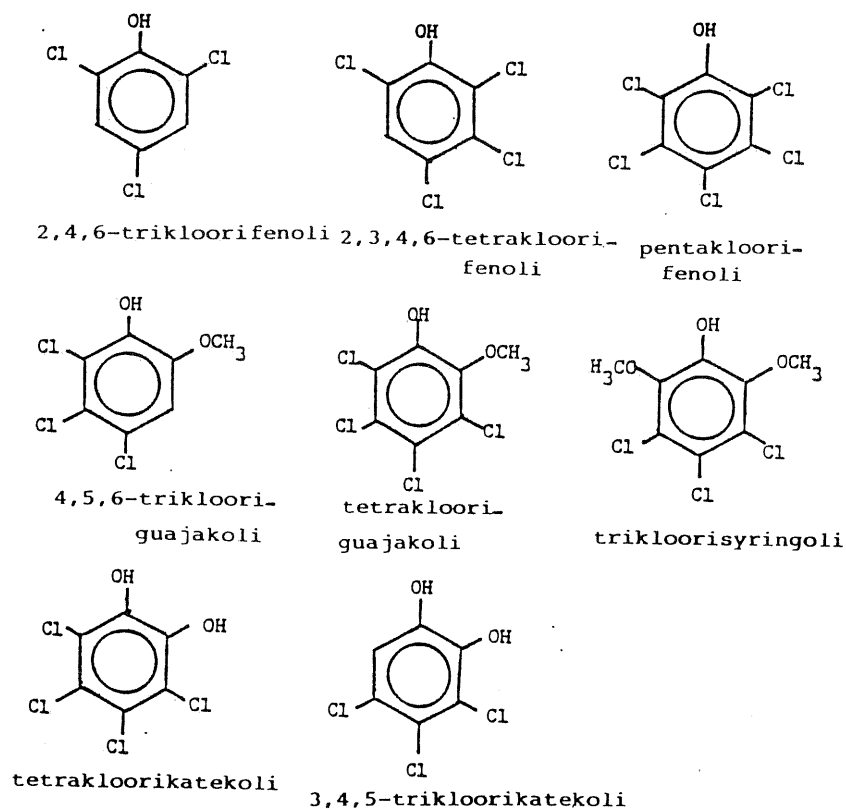
Ennen varsinaisten ja jälkeen näytteiden analysointia tehtiin referenssiajoja tunnetulla hartsihapposeoksella (portugalilainen hartsi, jonka vertailuajot oli tehnyt prof. Holmbom Åbo Akademiassa). Sillä selvitettiin tutkittavien hartsihappojen retentio- eli ulostuloajat. Näyteajosta saadun integroitujen pinta-alojen perusteella laskettiin hartsihappojen pitoisuus (ug/l) vertaamalla sisäisen standardin arvoon.

#### 4.3. Kloorifenoliyhdisteet

Jätevesistä määritettiin seuraavat kloorifenoliyhdisteet: 2,4,6-trikloorifenoli (CP-3), 2,3,4,6-tetrakloorifenoli (CP-4), pentakloorifenoli (PCP), 4,5-diklooriguajakoli (CG-2), 3,4,5-triklooriguajakoli (3,4,5-CG-3), 4,5,6-triklooriguajakoli (4,5,6-CG-3), tetraklooriguajakoli (CG-4), 3,4,5-trikloorikatekoli (CC-3), tetrakloorikatekoli (CC-4), trikloorisyringoli (CS-3) eli 3,4,5-trikloori-2,6-dimetoksifenoli (Kuva 4).

#### Analyysit

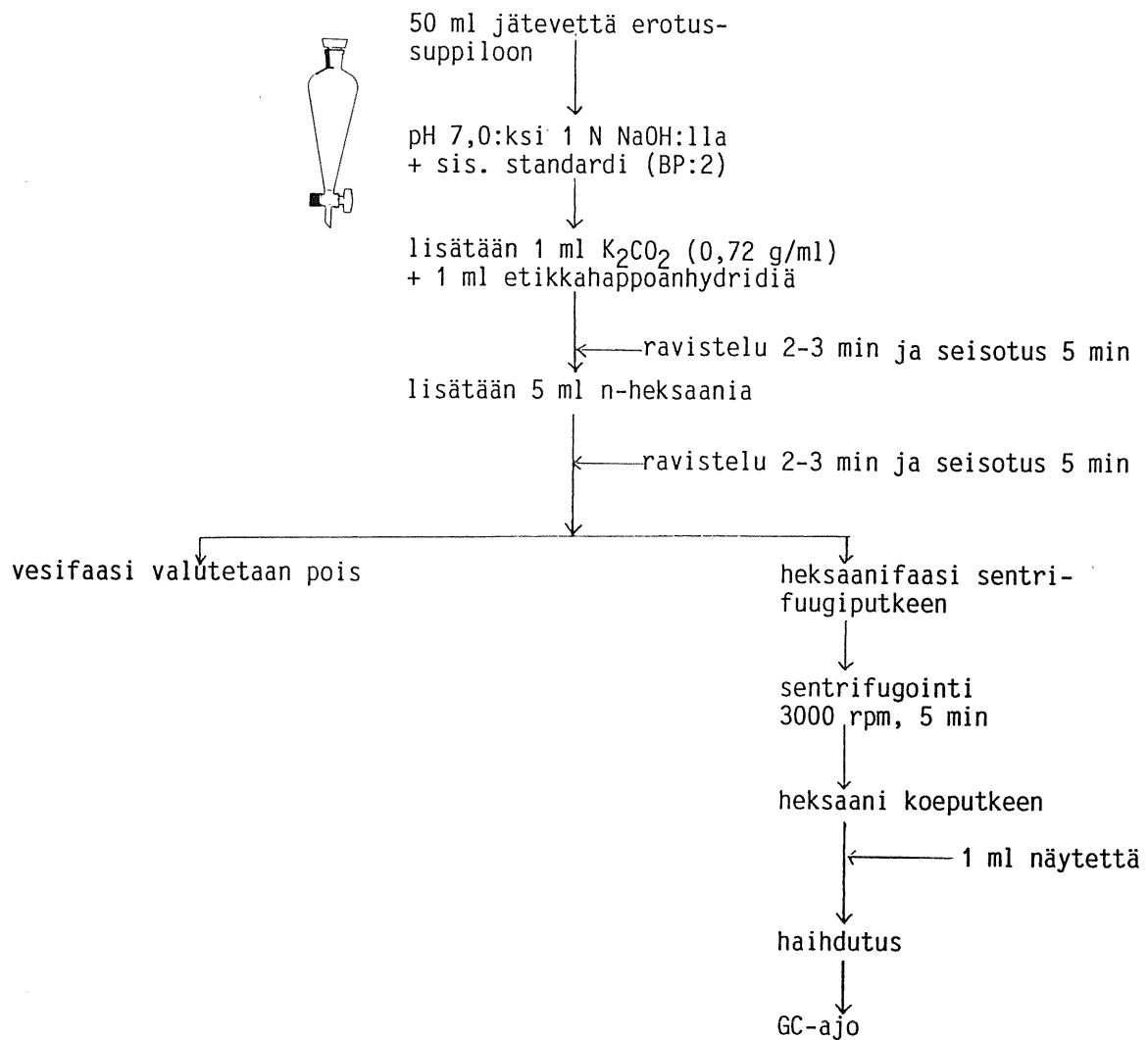
Kloorifenoliyhdisteet analysoitiin Voss ym. (1981) ohjeiden mukaan. Sulatetusta jätevedestä otettiin 50 ml näyte, jonka pH säädettiin arvoon 7,0 natriumhydroksidilla sekä lisättiin



Kuva 4. Kloorifenoliyhdisteiden rakennekaavoja

sisäinen standardi (BP:2, 2,6-dibromifenoli). Kloorifenolit asetyloitiin puskuroidussa vesiliuoksessa etikkahappoanhydridillä ravistelemalla 2-3 minuuttia. Kloorifenolien aseatit uutettiin 5 ml n-heksaania (p.a.). Kerrosten erotuttua vesiliuos valutettiin pois sekä orgaaninen faasi sentrifugoitiin (4000 rpm, 5 min) (Kuva 5).

Näyte ajettiin kaasukromatografilla EC-detektoria käyttäen ja silikalasikapillarikolonilla (SE-30, Nordibond). Injektorin lämpötila oli 260°C ja detektorin 325°C. Uunin alkulämpötila oli 80°C, josta se nousi nopeudella 8°C/min 260°C. Loppulämpötilaa pidettiin 8 minuuttia.



Kuva 5. Kloorifenoliyhdisteiden derivointi ja uutto (Voss ym. 1981)

## Pitoisuuksien laskeminen

Ennen jäteveden analyysijä ajettiin useita kloorifenoliyhdisteiden standardeja (tunnettujen yhdisteiden seoksia). Näin saatiin jokaiselle yhdisteelle määritettyä laite- ja detektorikohtainen responssitekijä (korjauskerroin) ja retentioaika. Kromatogrammeista laskettiin responssitekijät seuraavasti:

$$R = \frac{\text{standardiseos (mg)}}{\text{sisäinen standardi (mg)}} \times \frac{\text{sisäisen standardin piikin pinta-ala}}{\text{st.seoksen CP:n piikin pinta-ala}}$$

Kloorifenoliyhdisteiden (CP) konsentraatiot jätevesistä laskettiin seuraavasti:

$$\text{CP-pit.} = \frac{\text{sis. stand. pit. (ug/l)} \times \text{CP:n piikin pinta-ala}}{\text{sis. stand. piikin pinta-ala}} \times R$$

## Tulokset

Hartsihappojen pitoisuus jätevesissä oli suurempi kuin kloorifenoliyhdisteiden. Dehydroabietiinihapon (DHAA) osuus oli suurin - jopa 296 ug/l viikolla 33. Neoabietiinihappoa (Neo) löytyi ainoastaan mäntyajon aikaisesta ja sen jälkeisen viikon näytevedestä. Pimaarihapon (Pi) ja isopimaarihapon (Ip) konsentraatiot olivat koivujaksoilla 20-50 ug/l. Näiden - kuten muidenkin hartsihappojen - pitoisuudet kasvoivat moninkertaisiksi mäntyajon alettua. Suhteellisesti suurin vaihtelu koivu- ja mäntyjakson välillä oli levopimaarihapolla (Le), abietiinihapolla (Ab) ja neoabietiinihapolla. Vielä mäntyajon päätyttyäkin, seuraavalla viikolla (35) oli hartsihappopitoisuudet korkeat (Taulukko 4.1).

Taulukko 4.1. Hartsihappojen pitoisuudet (ug/l) Uimaharjun sellutehtaan vesistöön lasketun jäteveden viikottaisista kokoomanäytteistä

viikko	Pi	Ip	Le	DHAA	Ab	Neo
25	29,6	29,2	7,7	69,5	13,7	0
26	19,9	30,1	0	33,9	23,2	0
28	0	0	0	59,8	39,3	0
29	0	16,8	23,6	53,2	0	0
30	0	38,6	0	53,5	15,8	0
32	23,5	49,0	0	93,0	20,3	0
33	66,4	79,0	71,0	296,0	133,1	26,1
35	33,0	70,0	16,8	241,5	0	27,1
CV-%	105	67	164	88	141	185

CV-% on variaatiokerroin.



Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet olivat yleensä melko pieniä, mutta viikoittaiset konsentraatiovaihtelut olivat suuret. CP-3:n pitoisuus pysyi välillä 1,5 ja 5,5 ug/l, kun taas CS-3:n konsentraatio vaihteli jopa 0,2:sta 11,2:een ug/l. CS-3:a oli enemmän koivu- kuin mäntyjaksolla. Samanlaisen havainnon Voss ym. olivat tehneet vuonna 1980. CC-3:a oli näytteissä kloorifenoleista eniten (8,3-25,6 ug/l). Kaiken kaikkiaan kloorifenoleita oli koivujaksolla vähemmän kuin mäntyjaksolla (Taulukko 4.2).

Taulukko 4.2. Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet (ug/l)  
Uimaharjun sellutehtaan vesistöön lasketuista  
jäteveden viikoittaisissa kokoomanäytteissä

viikko	CP-3	CP-4	3,4,5- CG-3	4,5,6- CG-3	CG-4	CC-3	CC-4	CS-3
25	3,6	7,5	0,7	2,0	0,7	8,3	1,4	3,3
26	1,6	1,6	11,0	1,4	0,5	10,0	2,0	0,5
28	2,1	2,3	2,7	0,9	1,3	8,8	1,7	6,1
29	4,7	3,9	2,5	0,8	1,7	12,0	1,9	7,8
30	5,6	4,1	3,5	1,1	2,2	19,6	2,6	11,2
32	4,2	9,0	0,8	1,0	1,0	15,0	2,5	1,2
33	3,5	3,8	7,3	1,0	6,2	25,6	7,0	0,4
35	4,6	6,2	0,5	0,6	0,2	10,0	2,2	0,2
CV-%	36	53	101	41	110	45	67	107

CV-% on variaatiokerroin

Viikolta 28 analysoitiin päivittäisistä jätevesinäytteistä kloorifenolit, koska viikottaisen kokoomaveden perusteella tällöin oli alhaisin kloorifenolipitoisuus. Viikon 29 kokoomanäytteessä oli pienin hartsihappopitoisuus, joten myös päivittäisnäytteet tutkittiin. Suurimmat hartsihappo- ja kloorifenolipitoisuudet olivat viikolla 33.

Hartsihappokonsentraatio vaihteli paljon päivittäin minimiviikollaan. Kloorifenolien pitoisuus oli suhteellisen samansuuruinen viikolla 28. Maksimiviikolla hartsihappopitoisuus pysytteli tasaisen suurena. Kloorifenolien pitoisuuden osalla oli enemmän vaihtelua kuin minimiviikolla (Taulukot 5.1-5.2).

Taulukko 5.1. Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuudet (ug/l) Uimaharjun sellutehtaan vesistöön lasketuissa jätevesissä päivittäin minimi- ja maksimiviikoillaan kesällä 1986

päivä	CP-3	CP-4	3,4,5- CG-3	4,5,6- CG-3	CG-4	3,4,5- CC-3	CC-4	CS-3
Minimiviikko: kokonaispitoisuus 34,1 ug/l (CV-% = 21)								
7.7.	2,6	3,7	2,1	0,5	1,1	7,8	0,9	6,1
8.7.	2,0	2,1	3,2	0,5	1,1	19,2	2,0	7,7
9.7.	2,1	2,1	3,2	1,1	1,8	13,9	1,7	7,1
10.7.	2,7	2,9	4,1	1,6	1,9	14,9	2,2	10,4
Maksimiviikko: kokonaispitoisuus 70,7 ug/l (CV-% = 29)								
9.8.	3,1	5,3	8,9	0,2	3,1	38,3	3,1	0,3
11.8.	3,5	2,2	6,1	1,2	6,2	18,7	5,1	0,4
12.8.	4,2	1,1	9,9	1,5	7,8	32,6	8,8	0,4
13.8.	4,5	4,6	11,5	1,8	9,0	44,3	10,4	0,5
14.8.	4,8	7,5	11,8	1,7	8,6	49,5	10,8	0,6

Taulukko 5.2. Hartsihappojen pitoisuudet (ug/l) Uimaharjun sellutehtaan vesistöön lasketuissa jätevesissä päivittäin minimi- ja maksimiviikoillaan kesällä 1986

päivä	Pi	Ip	Le	DHAA	Ab	Neo
Minimiviikko: kokonaispitoisuus 210,0 ug/l (CV-% = 65)						
13.7.	16,2	0	53,9	230,6	0	44,6
14.7.	11,0	0	28,3	207,5	0	77,3
15.7.	0	30,2	73,2	0	0	19,6
16.7.	0	0	0	226,2	0	101,8
17.7.	0	12,7	0	23,8	0	0
18.7.	16,3	21,5	20,6	45,0	0	0
Maksimiviikko: kokonaispitoisuus 687,3 ug/l (CV-% = 9)						
9.8.	73,9	105,2	131,6	296,4	113,5	33,4
11.8.	70,3	96,5	64,2	297,0	156,4	38,9
12.8.	59,0	58,6	75,4	222,6	136,7	42,0
13.8.	78,8	66,7	96,4	247,5	159,0	25,5
14.8.	80,1	81,7	90,5	302,4	168,8	17,2

Prosessivedet (kuorimo, keittämo, valkaisimo + muu tehdas) analysoitiin satunnaisnäytteistä 3.-4.9.1986, jolloin tuotettiin koivusellua. Kuorimon vesistä tehtiin kaksi erilaista uuttoa: toinen, jossa kiintoaineen oli annettu laskeutua pohjaan ja toinen jossa kiintoaine oli mukana. Jälkimmäisen uuton hartsihappopitoisuus oli huomattavasti suu-

rempi kuin edellisen. Kiintoaine oli kuorifragmentteja. Keittämön vedestä ei löytynyt suuria myrkkyaainepitoisuuksia seurattavien yhdisteiden osalta, vaikka se olikin toksista (LC50 58% D. magnalle). Kloorifenoliyhdisteitä oli jonkin verran. Yleensä niitä ei tässä prosessivedessä ole. VTT:n vertailuanalyysissä 4,5-diklooriguajakolia löytyi suurehko määrä (20 ug/l). PCB-yhdisteitä ei keittämön vedessä ollut. Tehtaasta ja valkaisimosta tulevat jätevesinäytteet oli yhdistetty jo tehtaalla näyteottoteknisistä syistä. Tutkittavien aineiden pitoisuudet jäivät pieniksi (Taulukot 6.1-6.2). Samoilta päiviltä kuin prosessivesinäytteetkin tehtiin myös normaalit päivittäisvesien analyysit. Ne eivät poikenneet muista koivuajon kokoomanäytteistä.

Taulukko 6.1. Kloorifenoliyhdisteiden pitoisuus (ug/l) Uimaharjun sellutehtaan prosessivesinäytteissä 3.-4.9.1986

prosessi	CP-3	CP-4	3,4,5- CG-3	4,5,6,- CG-3	CG-4	CC-3	CC-4	CS-3
kuorimo 1	3,3	1,5	2,8	0,9	4,7	3,1	6,6	4,7
kuorimo 2	7,7	3,1	11,3	1,4	3,8	17,6	2,9	15,6
keittämo	0,4	1,0	0,1	0	0	0	0	0,2
tehd+valk	7,1	4,8	7,1	1,8	3,4	10,3	3,6	14,0

kuorimo 1 = uutettu ilman kiintoainetta  
kuorimo 2 = kiintoaine uutettu mukana

Taulukko 6.2. Hartsihappojen pitoisuus (ug/l) Uimaharjun sellutehtaan prosessivesinäytteissä 3.-4.9.1986

prosessi	Pi	Ip	Le	DHAA	Ab	Neo
kuorimo 1	30,7	31,1	55,8	169,5	66,3	24,2
kuorimo 2	137,4	185,4	177,3	349,0	200,5	86,5
keittämo	118,6	7,1	46,5	49,5	408,4	19,8
tehd+valk	26,5	5,2	6,1	22,2	20,1	2,8

kuorimo 1 = uutettu ilman kiintoainetta  
kuorimo 2 = kiintoaine uutettu mukana

## 5. MYRKYLLISYYSPÄÄSTÖT

Alunperin toksisuusyksiköt (TU) ehdotettiin menetelmäksi ilmaista kemikaalien tai jätevesien myrkyllisyys kaloille. Tulokset saatiin vertaamalla jäteveden konsentraatiota 100 % jäteveteen. Yksi toksisuusyksikkö (1 TU) vastasi pitoisuutta, joka tappoi 50% kaloista 96 tunnin aikana (1 TU = 96h LC50). Toksisuusyksiköt lasketaan siis seuraavasti:

$$TU = \frac{100 \%}{(96 \text{ h LC50})}$$

Esimerkiksi jätevedessä, jonka 96 h LC50 -arvo on 20(tilavuus)-%, on 5 TU. Mitä myrkyllisempi näyte sitä suurempi TU-arvo on. Alle 0,2 TU:n väkevyyksissä ei yleensä ole havaittavissa akuuttia tappavaa toksisuutta (Chung ym. 1979). Jos varsinaista testiä ei ole tehty tai kuolleisuutta ei ole testin aikana ollut, voidaan toksisuusyksikkö laskea seuraavasti:

$$TU = \frac{\text{myrkkyaineen pitoisuus näytteessä}}{\text{myrkkyaineen LC50 -arvo (kirjallisuudesta)}}$$

Kun jäteveden pääkomponentit on määritetty ja niille laskettu omat TU-arvot, saadaan summaamalla erilliset TU:t jäteveden kokonais-TU.

Toksisuusyksikkö on käyttökelpoinen selvitetessä sellulosaatehtaan myrkyllisten päästöjen määrää. Myrkyllisyyspäästö eli toksisuusemissio (TER) voidaan laskea seuraavasti:

$$TER = TU \times Q \text{ (1000 m}^3\text{/d)}, \text{ missä } Q \text{ on jätevesimäärä}$$

esim. vuorokaudessa, 1000 m<sup>3</sup>

TER-arvoja käytetään toksisten materiaalien suhteellisen määrän vertailussa eli kyetään arvioimaan myrkyllisyyskuormituksia vastaanottavalle vesistölle.

Ominaistoksisuusemissio (TEF) kuvaa tehdaslaitosta ja kertoo sen, kuinka paljon tuotettua sellutonnin kohden myrkkyaineita pääsee vesistöön.

$$TEF = TU \times \frac{Q \text{ (m}^3\text{)}}{P \text{ (t)}}, \text{ missä } P \text{ on tuotanto tonneina}$$

TEF-arvoja ei voida tietenkään verrata suoraan päästöjen laatuun itsessään. TU, TER ja TEF kuvaavat lähinnä resipientin kuormittumista akuutin toksisuuden avulla. Niillä ei kuitenkaan kyetä ennustamaan jäteveden pitkäaikaisvaikutuksia vastaanottavalle vesistölle ja sen ekosysteemeille (McLeay ym. 1986).

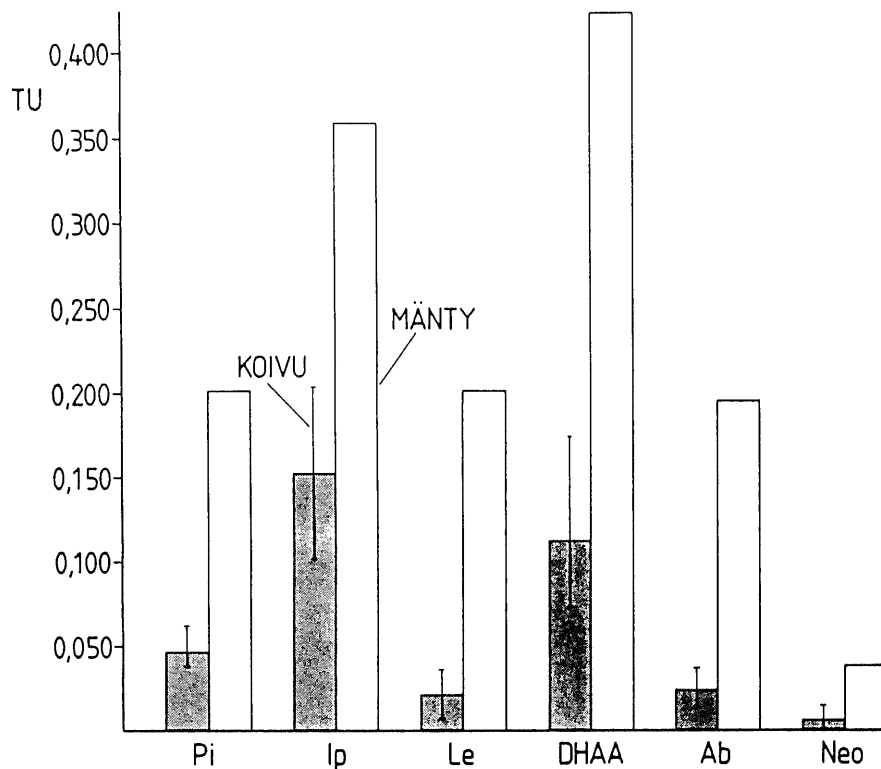
Subletaalit vaikutukset kuten verenkiertohäiriöt, hengitysvaikeudet, kasvuhäiriöt ja käyttäytymishäiriöt tulevat esiin jo matalissa pitoisuuksissa. Arvioitaessa myrkkujen haitallisia vaikutuksia esimerkiksi kalojen fysiologiaan tai hengissäselvitymiskykyyn on perusteltua kertoa TEF-arvo 20:llä (Anon. 1982a).

Ennen kuin voidaan laskea edellä mainittuja suureita, on selvitettävä myrkkyaineiden LC50 -arvot sekä tehtaan tuotanto ja jätevesimäärät (Taulukot 3 ja 7).

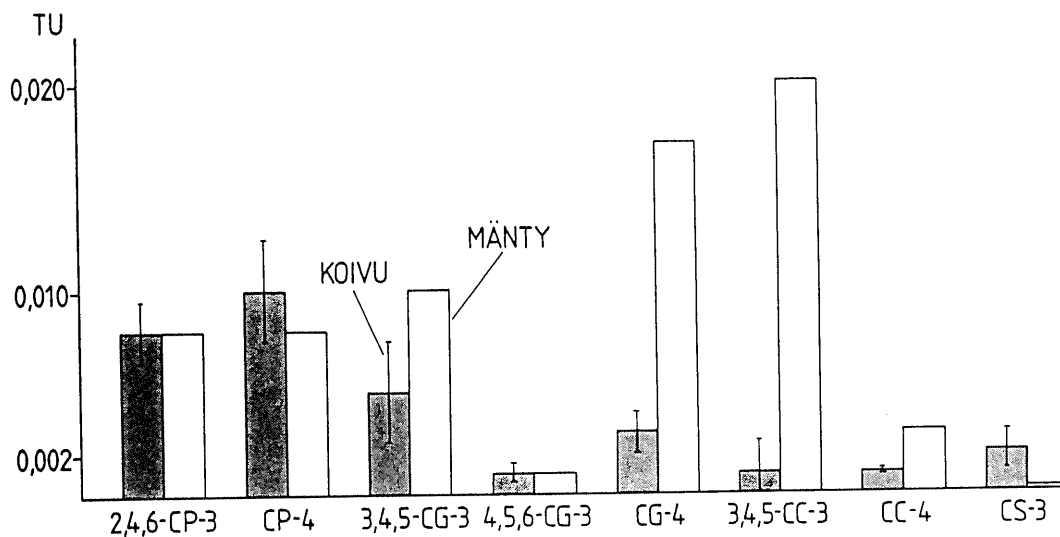
Taulukko 7. Myrkkyaineiden 96 tunnin LC50-arvoja kirjolohelle (Nikunen ym. 1986)

yhdiste	LC50 (mg/l)
Pimaarihappo (Pi)	0,330
Isopimaarihappo (Ip)	0,220
Levopimaarihappo (Le)	0,330
Dehydroabietiinihappo (DHAA)	0,770
Abietiinihappo (Ab)	0,700
Neoabietiinihappo (Neo)	0,650
2,4,6-trikloorifenoli (CP-3)	0,450
2,3,4,6-tetrakloorifenoli (CP-4)	0,500
Pentakloorifenoli (PCP)	0,048
3,4,5-triklooriguajakoli (3,4,5-CG-3)	0,750
4,5,6-triklooriguajakoli (4,5,6-CG-3)	0,750
Tetraklooriguajakoli (CG-4)	0,320
3,4,5-trikloorikatekoli (CC-3)	1,125
Tetrakloorikatekoli (CC-4)	1,500
Trikloorisyringoli (CS-3)	2,130

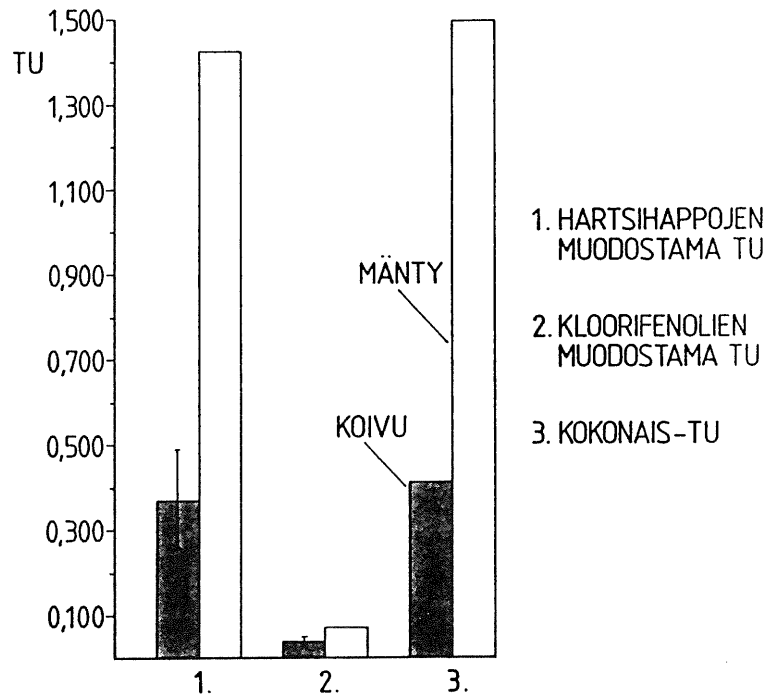
Uimaharjun sellutehtailla kesällä 1986 koivujakson kokonaistoksisuusyksiköt vaihtelivat 0,17 ja 0,89 välillä. Ne olivat alhaisemmat kuin mäntyjaksolla (1,50). Hartsihappojen osuus molemmilla ajoilla TU-arvosta oli 84-96 %. Leach ym. (1973) mukaan isopimaarihappo muodostaa 55 %, abietiinihappo 22 % ja DHAA 5 % toksisuudesta. Uimaharjun jätevesissä isopimaarihapon osuus oli keskimäärin 41 %, abietiinihapon vain 6 % ja DHAA:n 33 % (yhteensä kokonaistoksisuudesta 80 %). Kloorifenoliyhdisteiden osuus TU-arvosta oli pieni (Kuvat 6.1-6.3).



Kuva 6.1. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden hartsihappojen toksisuusyksiköt (TU,  $\bar{x} + SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

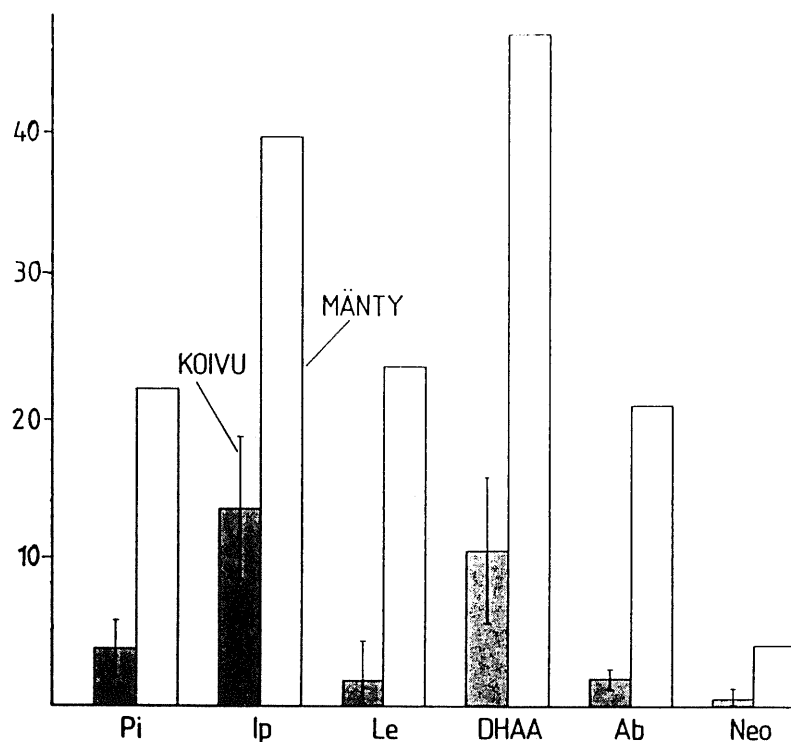


Kuva 6.2. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden kloorifenoliyhdisteiden toksisuusyksiköt (TU,  $\bar{x} + SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

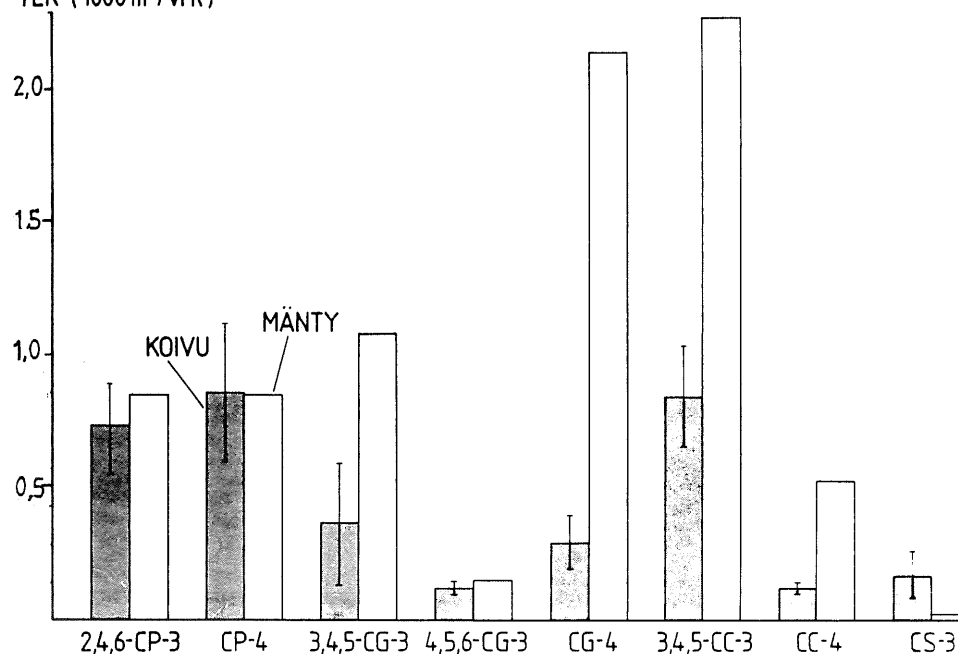


Kuva 6.3. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden kokonaistoksisuus (TU,  $\bar{x} \pm SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

Erot toksisuusemissioissa ja ominaistoksisuusemissioissa olivat samansuuntaisia kuin toksisuusyksiköiden. Koivujakson kokonais-TER vaihtelu oli 10-86 (1000m<sup>3</sup>/vrk) ja kokonais-TEF 41-206 (m<sup>3</sup>/t sellua). Vaihtelu johtuu vesistöön lasketun jäteveden määrän eroista ja tuotannon suuruudesta. Mäntyajon toksisuusemissio oli huomattavasti suurempi (165 1000m<sup>3</sup>/vrk) kuin koivuajojen aikaiset arvot. Mäntyjaksolla tuotettua sellutonnina kohden laskettu myrkkypäästöjen määrä oli 503 m<sup>3</sup> (Kuvat 7.1-7.3 ja 8.1-8.2).

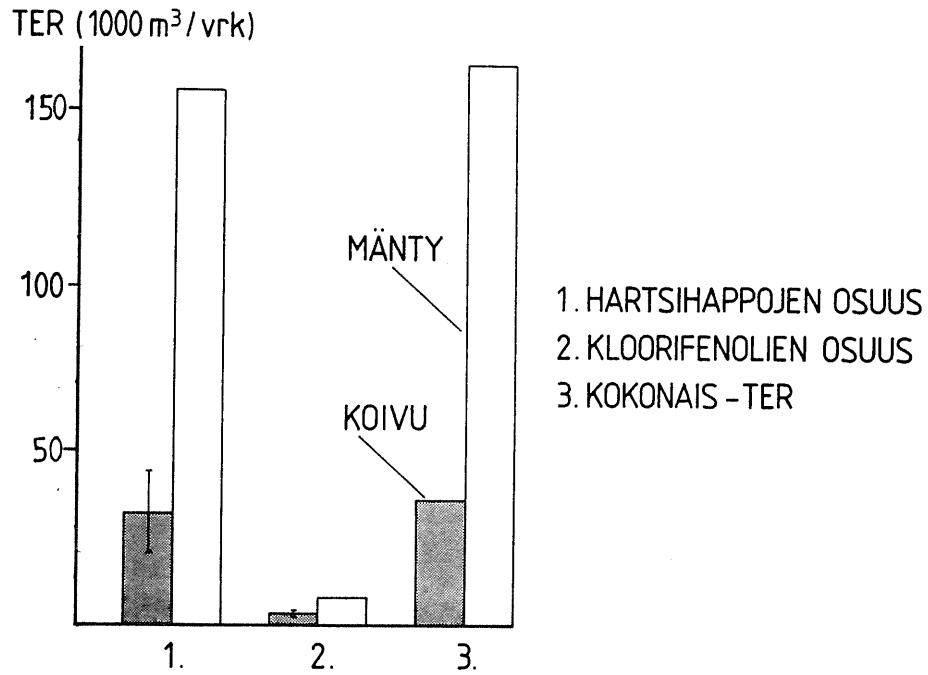
TER (1000 m<sup>3</sup>/vrk)

Kuva 7.1. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden hartsihappojen toksisuus (TER,  $\bar{x} + SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

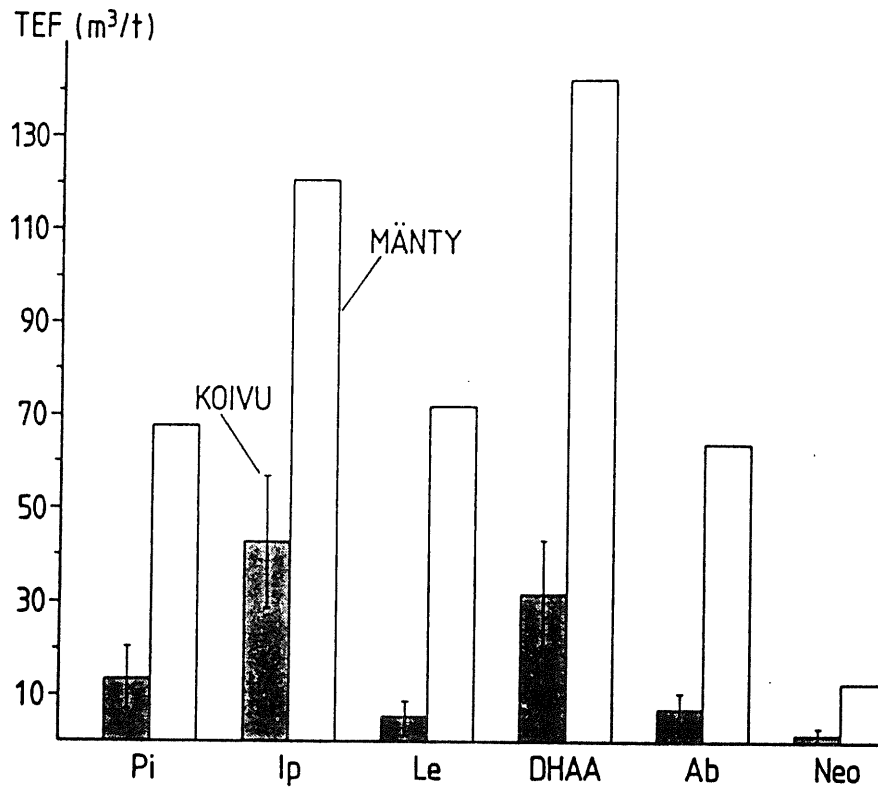
TER (1000 m<sup>3</sup>/vrk)

Kuva 7.2. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden kloorifenoliyhdisteiden toksisuus (TER,  $\bar{x} + SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

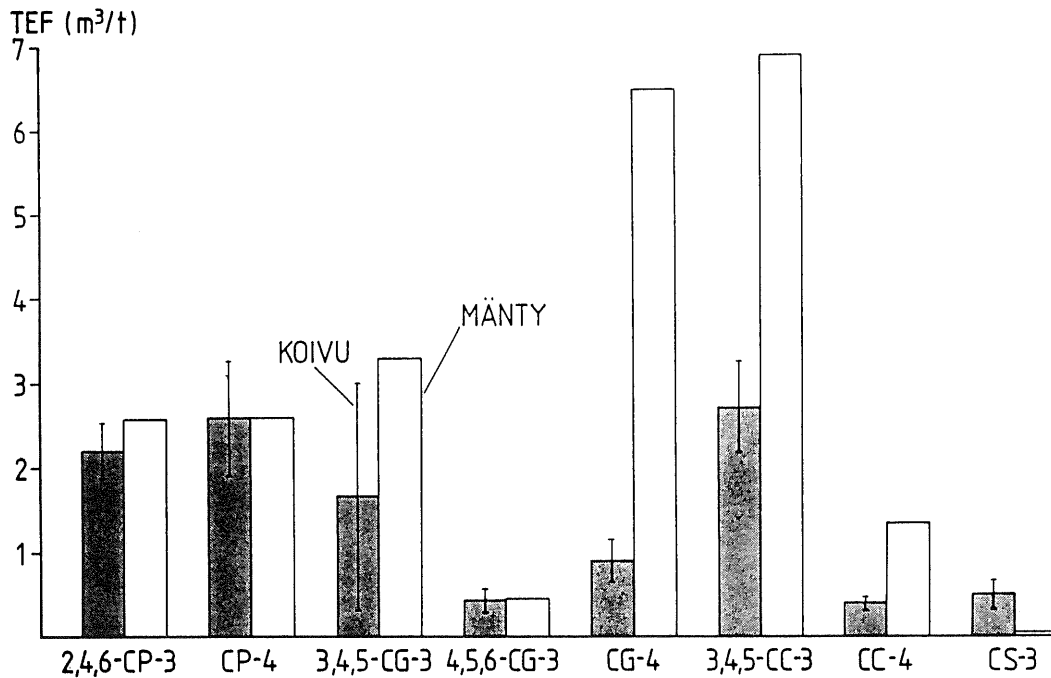




Kuva 7.3. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden kokonaistoksisuus-  
emissiot (TER,  $\bar{x} \pm SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla  
kesällä 1986



Kuva 8.1. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden hartsihappojen  
ominaistoksisuusemissio (TEF,  $\bar{x} \pm SD$ )  
koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986



Kuva 8.2. Uimaharjun sellutehtaan jäteveden kloorifenoli-yhdisteiden ominaistoksisuusemissio (TEF,  $\bar{x} \pm SD$ ) koivu- ja mäntyjaksoilla kesällä 1986

Tutkittujen viikkojen päivittäisnäytteiden toksisuusyksiköt olivat samanlaiset, mutta toksisuusemissiot ja tuotettua sellutonnia kohden olevat myrkkyyainepäästöt vaihtelivat suuresti. Viikon 29 hartsihappojen TER vaihteli 40-197 (1000 m<sup>3</sup>/vrk) ja TEF 99-166 (m<sup>3</sup>/t sellua). Maksimiviikon (33) hartsihappojen muodostama toksisuusyksikkö oli 1,25-1,74. Hartsihappojen toksisuusemissio oli samanaikaisesti 141-575 (1000 m<sup>3</sup>/vrk) (Taulukko 8). Kloorifenolien minimiviikolla (28) toksisuusyksikkö laski arvoon 0,03-0,04 TU sekä TER 3,2-4,3 ja TEF 7,6-10,5. Maksimiviikollaan (33) kloorifenolien TER- ja TEF-arvot olivat 2-5 kertaa suuremmat kuin minimiviikollaan.

Taulukko 8. Minimi- ja maksimiviikkojen toksisuusyksiköt (TU), toksisuusemissiot (TER) ja ominaistoksisuusemissiot (TEF) jätevesistä. Viikot 28 ja 29 ovat minimiviikkoja ja viikko 33 on maksimiviikko.

viikko	TU	TER(1000m <sup>3</sup> /vrk)	TEF(m <sup>3</sup> /t sellua)
<b>KLOORIFENOLIT</b>			
28	0,03-0,04	3,2 - 4,3	7,6 - 10,5
33	0,07-0,12	6,8 - 23,8	19,6 - 31,4
<b>HARTSIHAPOT</b>			
29	0,39-0,61	39,5 - 197	100 - 166
33	1,25-1,74	141 - 575	415 - 663

Prosessivesistä suurin TU (2,78) oli kuorimon näytevedessä, josta kiintoaine uutettiin mukana. Samasta jätevedestä, jonka uutossa ei ollut sakkaa mukana, TU oli 0,82. Kiintoaine sisältää erittäin paljon hartsihappoja. Ympäristön suojelun kannalta onkin tärkeää, että kiintoaine laskeutetaan tehtaalla, ennen kuin jätevesi päästetään vesistöön. Kuitenkin karkean kuoren erotuksen jälkeen kiintoaineesta lähes puolet on hyvin hienojakoista (Oikari ym. 1978).

Keittämön jäteveden TU oli 1,22. Se oli myös prosessivesistä ainoa, joka oli vesikirpputesteissä akuutisti tappava. Koska tehtaan ja valkaisimon jätevedet oli yhdistetty, ei toksisuusyksikkö ollut suuri (0,25). Laskennallisesti kokonais-TER oli kuitenkin 12 (1000 m<sup>3</sup>/vrk) ja kokonais-TEF 28 (m<sup>3</sup>/t sellua). Saadut arvot ovat samansuuruisia kuin myrkylliseksi todetun keittämön jäteveden (TER = 12x1000 m<sup>3</sup>/vrk ja TEF = 32 m<sup>3</sup>/t sellua).

Tehtaan myrkkyyainepäästöjen toksisuusyksiköt ovat pienempiä kuin aiemmissa tutkimuksissa on havaittu.

Kahdeskymmenesosan LC50-pitoisuudesta (96 tuntia) on todettu jo olevan vahingollinen kaloille. Subletaali vaikutuksia ilmentää TEFx20 -arvo (Anon. 1982a) (Taulukko 9).

Taulukko 9. Sellutehtaiden myrkyllisyyspäästöjä ja ominaistoksisuusemissioita

Tehdas Sa/Si	Valkaisu	Raaka- aine	Testi- eläin	TER (1000m <sup>3</sup> /d)	TEFx20 (m <sup>3</sup> /t sellua)	Viite
Sa vanha	C/DEHDED	havupuu	1	252-283	6620-7460	
Sa uusi	"-	"-	1	103	2700	1
Sa vanha	"-	lehtipuu	1	340	10500	1
Sa uusi	"-	"-	1	116	3560	1
Sa vanha	-	-	2	570 (0-2100)	14800 (0-40000)	2
Sa uusi	-	-	2	150 (0-790)	1840 (0-4400)	2
Si	-	-	1	160	18100	2
Sa	-	havupuu	1	165	10060	3
Sa	-	lehtipuu	1	10-86	820-4120	3
Sa	O(C+D)EDED	lehtipuu	1	-	5000	4
Sa	CEHDED	"-	1	-	2800-8400	4
Sa	C/DEHHDED	"-	1	-	2800-8400	4
Sa	CDEDED	havupuu	1	-	4000-5700	4
Sa	"-	"-	1	-	3000-4800	4
Sa	-	-	1	-	5800	5

Sa vanha = ilmastamaton sulfaattisellujätevesi

Sa uusi = ilmastettu sulfaattisellujätevesi

Si = sulfiittisellujätevesi

Viitteet: 1 Holmbom ja Lehtinen, 1980  
 2 Nikunen ja Miettinen, 1985  
 3 Tämä työ  
 4 Anon., 1982  
 5 Tomlinson, 1980

Testieläin: 1 Kirjolohi  
 (Salmo gairdneri)  
 2 Vesikirppu  
 (Daphnia magna)

Tulosten tarkastelua vaikeuttaa täysin vastaavien vertailutietojen puuttuminen. Arvot on laskettu yleensä kokonaisjätevedestä eikä edelleen laimentuneesta vesistöön laskevasta jätevedestä.

## 6. SAIMAASEEN KOHDISTUVA MYRKKYKUORMITUS

Uimaharjun sulfaattiselluloosatehdas on yksi Saimaan suurista kuormittajista. Tämän vuoksi on syytä arvioida tehtaan rasituksen suuruutta järviolueelle (Taulukko 10).

Taulukko 10. Uimaharjun sulfaattiselluloosatehtaan myrkkyaine-kuormitus Saimaalle

yhdiste	g/tuotettu sellutonni		Saimaaseen kg/kk					
	koivu		mänty	koivu		mänty		
Pi	4,0	+	3,9	22,4	38,6	+	37,6	220,1
Ip	8,9	+	6,0	26,6	85,1	+	57,3	261,6
Le	1,8	+	2,6	23,8	17,5	+	24,8	234,0
DHAA	23,0	+	18,9	99,6	220,0	+	180,3	980,7
Ab	4,3	+	3,7	44,8	40,8	+	35,0	440,9
Neo	1,0	+	2,7	8,8	9,9	+	26,1	86,6
YHTEENSÄ	43,1	+	28,1	225,8	411,9	+	268,5	2224,0
2,4,6-CP-3	1,0	+	0,4	1,2	9,6	+	3,7	11,4
CP-4	1,3	+	0,7	1,3	12,6	+	6,9	12,7
3,4,5-CG-3	0,8	+	1,0	2,5	7,9	+	9,3	24,2
4,5,6-CG-3	0,3	+	0,1	0,3	2,8	+	1,2	3,3
CG-4	0,3	+	0,2	2,1	2,8	+	1,8	20,4
3,4,5-CC-3	3,2	+	1,1	8,6	30,6	+	10,3	84,8
CC-4	0,6	+	0,1	2,4	5,3	+	1,1	23,2
CS-3	1,2	+	1,1	0,2	11,0	+	10,6	1,5
YHTEENSÄ	8,6	+	2,3	18,4	82,5	+	22,4	181,6

Hartsihappoja pääsee tehtaasta vesistöön keskimäärin 412 kg kuukaudessa koivujaksolla ja 2224 kg mäntyjaksolla. DHAA:a virtaa Pielisjokeen 220 kg/kk koivujaksolla ja jopa 981 kg mäntyjaksolla. Kloorifenoliyhdisteitä Saimaaseen lasketaan tehtaalta 83-182 kg/kk. Myrkkyaineet ja jätevedet laimenevat Pielisjoessa noin 230-kertaisesti.

Jos myrkkypäästöt ilmoitetaan tuotettua sellutonnia kohden, niin hartsihappoja pääsee 43-226 g ja kloorifenoliyhdisteitä 9-18 g tuotettua sellutonnia kohden.

Muiden Saimaata koskevien tutkimusten perusteella voidaan todeta, että myrkkyaineiden kontaminoima alue voi olla laaja. Etelä-Saimaalla vielä 15 km:n päässä jätevesiviemäristä oli havittavissa hartsihappojen ja kloorifenoliyhdisteiden metaboliaa kaloilla (Oikari 1985).

## 7. TOKSISUUSTESTIT

### 7.1. LC50 -testi vesikirpulla (Daphnia magna)

Nykyisin vesikirppukokeita varten on olemassa useita standardeja, ja Suomen standarsointiliitolla on omansa (SFS 1983). Akuutit tappotestit ovat yleisimpiä koetyyppejä. Näitä testejä käytetään määrittäessä kemikaalien tai jäteveden toksisuutta. Useat tekijät luonnossa (esim. lämpötila, pH) vaikuttavat jäteveden myrkyllisyyteen. Vaikka vesikirppuja käytetäänkin yleisesti koe-eläiminä toksisuustesteissä, ne eivät ole herkimpiä eliöitä jäteveden myrkyille. Niitä parempi tämän tyyppisiin testeihin olisi esimerkiksi kirjo-lohi (Salmo gairdneri). Etuna on kuitenkin vesikirppujen pieni koko, joten testeissä voidaan käyttää pieniä tilavuuksia. Vesikirput lisääntyvät tavallisimmin partenogeneettisesti (suvuttomasti), minkä vuoksi testieläimet ovat geneettisesti samanlaisia. Sukupolvien väli on lyhyt (2-3 viikkoa) ja siten myös koe-eläimiä saadaan nopeasti.

Käytetyt vesikirput oli kasvatettu Joensuun yliopiston biologian laitoksella. Alunperin ne oli saatu Keskuslaboratorio Oy:stä. Vesikirput kasvatettiin huoneenlämmössä ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 10 litran muoviakvaarioissa. Valorytmi oli 18 tuntia valoa, 6 tuntia pimeää (18:6). Vetenä käytettiin keinotekoista makeaa vettä (Liite 1); pH pidettiin 6,5-7,0. Kasvatusvedet vaihdettiin 1-2 viikon välein. Ruokana annettiin leväseosta, jossa oli pääasiassa kahta viherlevää (Scenedesmus obliquus ja Monoraphidium contortum).

#### Testin suoritus

Testit tehtiin jokaisesta viikottaisesta kokoomanäytteestä ja prosessijätevesistä. Kokeet suoritettiin SFS 1983 -ohjeiston mukaan. Lämpötila oli  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  ja valaistus sama kuin kasvatuksessakin. Koe-eläiminä käytettiin Daphnia magnan partenogeneettisesti syntyneitä poikasia, joiden ikä oli alle 24 tuntia. Emot oli siirretty vuorokautta ennen testin aloittamista kokeessa käytettävään puhtaaseen laimennusveteen synnyttämään. Laimennusvetenä käytettiin edellä mainittua synteettisesti tehtyä makeaa vettä. Sen pH säädettiin  $7,0 \pm 0,1$ :ksi suolahapolla (HCl) tai natriumhydroksidilla (NaOH).

Jätevedestä valmistettiin testiastioihin laimennussarja. Vesikirput siirrettiin viimeisinä laimennusveden mukana. Esikokeissa käytettiin vain kahta rinnakkaiskoetta, mutta varsinaisissa testeissä oli kolme rinnakkaista. Jokaisessa testipullossa oli viisi vesikirppua 10 ml:n nestetilavuudessa. Laimennussarjan lisäksi tehtiin kontrollikoe, jossa testiastioissa oli vain laimennusvettä. Vesikirppujen kuolleisuus ei saanut ylittää 10 % kontrollikokeessa. Testin kesto-aika oli 48 tuntia ja kuolleiden lukumäärä luettiin 24 tunnin välein.

Jätevettä tutkittaessa on otettava huomioon kiintoaineen määrä. Jos kiintoaineen osuus näytteessä kasvaa huomattavan

suureksi, niin se saattaa haitata eläinten liikkumista ja siten nopeuttaa kuolemista. Tällaisissa tapauksissa näyte on syytä suodattaa 10 um:n lasikuitusuodattimen läpi. Jätevesinäytteissä annettiin kiintoaineen lasketua pohjaan ennen koeveden ottamista ja näin suodattamista ei tarvittu.

### LC50 -arvojen laskeminen

LC50 -arvot laskettiin kuolleisuusprosentteista ja myrkkypitoisuuksista (jäteveden konsentraatioista) probiittianalyysia käyttäen (Finney 1971). Ko. analyysi soveltuu hyvin kvantaalisten vasteiden (kuten kuolleisuusarvojen) tilastolliseen käsittelyyn; siksi se on tärkein käytössä oleva menetelmä LC50 -arvojen laskemiseen. Laskemisessa käytettiin Joensuun yliopiston tietokoneella olevaa tilastollista ohjelmistoa (SAS; Anon. 1982b).

### Tulokset

Akuuttia tappavaa toksisuutta vesikirpuilla ei havaittu viikottaisista kokoomajätevesinäytteistä tehdyistä tappotesteissä. Sen sijaan keittämön vesi oli myrkyllistä: LC50 (24 tuntia) oli 58,3 %.

### 7.2. LC50 -testit kirjolohelle (Salmo gairdneri)

Akuutteja tappotestejä kaloille on tehty 1950-luvulta lähtien. Kirjolohen valinta koe-eläimeksi johtui siitä, että sen saatavuus on hyvä ja sille on määritetty monien kloorifenoliyhdisteiden ja hartsihappojen LC50 -arvot.

Kirjolohen poikaset (0+, 0,4-0,7 grammaa) tuotiin Kontiolahden kalanviljelylaitokselta. Ne säilytettiin 200 litran lasiakvaariossa. Vetenä käytettiin keinotekoisesti tehtyä makeaa vettä, jonka pH oli 7,0 + 0,1. Vettä vaihdettiin kerran viikossa noin 1/3 tilavuudesta. Lämpötila oli 13 + 1 °C; valorytmi oli 16 tuntia valoisaa ja 8 tuntia pimeää (16:8). Kalanpoikasia ruokittiin kahdesti viikossa lohenrehulla (Suomen Rehu Oy, Ewos, ST Mure 4.0 alkuruokintaan), siten että ruokaa annettiin noin 1 % poikasten painosta. Kuolleisuus oli satunnaista. 2-3 päivää ennen kokeen aloitusta kaloja ei ruokittu.

### Testin suoritus

Kalat testattiin OECD:n ohjeistoa (1981) noudattaen. Viikkojen 25 ja 26, 29 sekä 33 jätevedet tutkittiin. Vesistä tehtiin laimennussarjat (10 litraa/pitoisuus) lasiakvaarioihin. Kaloja oli 10 kappaletta kussakin altistusaltaassa. Koska tilavuus oli pieni, ylläpidettiin lievää ilmastusta. Testilämpötila oli 13 + 1 °C ja pH 7,0. Koevesiä ei vaihdettu altistuksen aikana ts. koe oli staattinen. Varsinaisten jätevesikonsentraatioiden lisäksi tehtiin kontrollikoe, jossa oli ainoastaan laimennusvettä.

Kuolleiden lukumäärä luettiin 24 tunnin välein ja kuolleet poistettiin. Testi lopetettiin 96 tunnin kuluttua.

## Tulokset

Tulokset laskettiin probiittianalyysillä. Vain viikon 33 (mäntyjakso) jätevesi oli kirjolohelle tappavan myrkyllinen: LC50 (96 tuntia) oli 84,6 % (95% luotettavuusrajoina 81,8-87,0 %). Muina aikoina LC50 -arvo oli yli 100 %.

## 8. TIIVISTELMÄ

Näytteet kerättiin Uimaharjun sulfaattiselululoosatehtaalta kesällä 1986 ja analysoitiin kesä-joulukuussa 1986. Näytteenkeruuviikoista yhdellä oli mäntyajoa; muilla koivuajoa. Tämän työn päätulokset olivat seuraavat:

1. Mäntyajoviikon 33 (11.-17.8.86) kokoomanäyte oli kirjolohitesteissä akuutisti tappava. Kokeesta saatu toksisuusyksikkö (TU) oli 1,18 ja laskennallisesti arvoitu 1,50. Koivujaksoina jätevesi ei ollut akuutisti tappavan myrkyllistä. Keittämön jätevesi oli vesikirpputesteissä myrkyllistä. Kokeellisesti mitattu toksisuusyksikkö (TU) oli 1,72 ja laskennallisesti saatu 1,23.

2. Hartsihappoja oli viikottaisissa kokoomajätevesissä koivujaksoilla keskimäärin 162 ug/l ja mäntyjaksolla 671 ug/l. Saimaaseen hartsihappoja lasketaan tehtaasta 412 - 2224 kg kuukaudessa. Hartsihappojen toksisuusemissio (TER) ja ominaistoksisuusemissio (TEF) ovat suuria.

3. Kloorifenoliyhdisteitä oli koivujaksolla keskimäärin 32 ug/l ja mäntyjaksolla 55 ug/l viikottaisissa kokoomajätevesissä. Saimaaseen kloorifenoliyhdisteitä tehtaasta lasketaan kuukaudessa 83 - 182 kg. Kloorifenoliyhdisteiden toksisuusemissio (TER) ja ominaistoksisuusemissio (TEF) ovat selvästi pienempiä kuin hartsihappojen.

4. Vaikka jätevesi laimenee Pielisjoessa noin 230-kertaisesti, niin myrkkyaineiden pitkäaikaisvaikutukset pieninä pitoisuuksina ovat vielä tuntemattomia. Niiden on kuitenkin havaittu vaikuttavan kalojen lisääntymiseen (Lehtinen 1985). Työssä on keskitytty lähinnä myrkyllisiksi kemikaaleiksi tunnettujen aineiden pitoisuuksien tarkasteluun. Tärkeätä on lisäksi selvittää jäteveden biologisia sekä lyhyt- että pitkäaikaisia vasteita. Kemiallisen metsäteollisuuden jätevesien tutkimista tulisi jatkaa, sillä laboratoriokeet eivät anna täysin luonnonmukaista kuvaa myrkkyaineiden vaikutuksista vesistölle. Sumputuskokeilla sekä luonnon populaatioista kerätyllä aineistolla voidaan varmentaa ja selkeyttää kuvaa jäteveden toksisuusvaikutuksista vesiympäristössä.



## KIIITOKSET

Kiitämme FK Jussi Kukkosta, laborantti Riitta Pietarista ja prof. Bjarne Holmbomia avusta ja neuvoista tämän työn eri vaiheissa. Tutkimus tehtiin Vesi- ja Ympäristöhallituksen (Pohjois-Karjalan Vesi- ja Ympäristöpiirin), Maj ja Tor Nesslingin Säätiön sekä Suomen Akatemian (projekti 06/085) taloudellisen tuen turvin. Kiitokset myös Joensuun yliopistolle työtiloista.

## KIRJALLISUUS

- Anon. 1979a: Yleiskatsaus paperiteollisuuteen. - Julkaisussa: Puusta paperiin, M-101.
- Anon. 1979b: Sulfaattikeitto. - Julkaisussa: Puusta paperiin, M-401.
- Anon. 1981: OECD Guideline for testing of chemicals, Fish Acute Toxicity Test. 203.
- Anon. 1982a: Miljövänlig tillverkning av blekt massa. Loppuraportti. Stocholm.
- Anon. 1982b: SAS (Statistical Analysis System). North Carolina.
- Anon. 1983: Suoritus akuutin myrkyllisyyden tutkimisesta *Daphnia magna* Straus -vesikirpulla. Vesihallituksen monistesarja 200.
- Chung, L.T.K., Meier, H.P. ja Leach, J.M. 1979: Can pulp mill effluent toxicity be estimated from chemical analyses? - Tappi 62.12: 71-74.
- Finney, D.J. 1971: Probit analysis. - 333 pp. Cambridge.
- Holmbom, B.R. 1980: Studies on resin acids and chlorinated phenolics in Finnish pulp mill effluents and on their bioaccumulation in fish. - Kokouksessa: 89th National AIChE Meeting. Portland, Oregon.
- Holmbom, B. ja Lehtinen, K.-J. 1980. Acute toxicity to fish of kraft pulp mill waste waters. - Paperi ja puu - Papper o trä 62.11: 673-684.
- Junk, G.A., Richard, J.J., Griser, M.D., Winsk, D., Witiak, J.L., Arguello, M.D., Vuk, R., Svea, H.D., Fritz, J.S. ja Calder, G.V. 1974: Use of makroverticular resin in the analysis of water for trace organic contamination. - J. Cromatogr. 1.99: 745-762.

- Leach, J.M. ja Thakore, A.N. 1973: Identification of the constituents of kraft pulping effluent that are toxic to juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). - J. Fish. Res. Board Can. 30: 419-484.
- Lehtinen, K.-J. 1985: Långtidseffekter i modellekosystem vid exponering för totala fabriksavlopp från barrsulfatmassa-fabriker - resultatsammanfattning. - SSVL Rapport nr 26.16.
- McLeay, D., McKague, B. ja Walden, C.C. 1986. Aquatic toxicity of pulp & paper mill effluent. - Review, Kanada.
- Nikunen, E. 1983: The acute toxicity of some Finnish pulp and paper mill effluents and comparison of three measurement methods. - Paperi ja puu - Papper o trä 65: 726-730.
- Nikunen, E., Miettinen, V. ja Tulonen, T. 1986: Kemikaalien myrkyllisyys vesieliöille. Ympäristö- ja luonnonsuojeluosaston julkaisu D:15.
- Oikari, A. 1985: Kloorifenoliyhdisteiden ja hartsihappojen metaboliasta ja erityksestä kaloilla. - Julkaisussa: Viljanen, M. (toim.), Saimaaseminaari 1985, Saimaan nykytila. - Joensuun yliopisto, Karjalan tutkimuslaitoksen julkaisuja 71.
- Oikari, A. Soivio, A., Vuorinen, M., Vuorinen, P.J. ja Nyholm, K. 1978: Metsäteollisuuden jätevesistä ja jätevesikomponenteista sekä niiden vaikutuksista kaloihin. - PuPro.
- Ruonala, S. 1976: Katsaus eri tuotantoprosessien aiheuttamaan kuormitukseen. - INSKOn julkaisu 143-76: 16.
- Tomlinson, G.H. 1980: Toxicity to fish helps identify individual process streams. - Pulp & Paper Canada 81.12.
- Voss, R.H., Wearing, J.T., Mortimer, R.D., Kovacs, T. ja Wong, A. 1980: Chlorinated organics in kraft bleachery effluents. - Paperi ja puu - Papper o trä 62.12: 809-814.
- Voss, R.H., Wearing, J.T., ja Wong, A. 1981: A novel gas chromatographic method for the analysis of chlorinated phenolics in pulp mill effluents. - Julkaisussa: Keith, L.H. (toim.), Advances in identification and analysis of organic pollutants in water 2. - 1059 pp. Ann Arbor Science Publ. Inc, Ann Arbor, MI.

KEINOTEKOINEN MAKEA VESI (SFS 1983)

Liuokset tehdään tislattuun tai deionisoituun veteen,  
jonka johtokyky saa olla enintään 1 mS/m.

1. Kalsiumkloridiliuos: 58,8 mg  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / litra
2. Magnesiumsulfaattiliuos: 24,7 mg  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / litra
3. Natriumbikarbonaattiliuos: 13,0 mg  $\text{NaHCO}_3$  / litra
4. Kaliumkloridiliuos: 1,2 mg  $\text{KCl}$  / litra

Vesi on ilmastettava tai seisotettava, kunnes liuenneen  
hapon pitoisuus on saavuttanut kyllästyspisteen. pH säädetään  
natriumhydroksidilla (NaOH) tai suolahapolla (HCl)  $7,0 \pm 0,1$ :ksi.

LIITE 2

VIKKOJA VASTAAVAT PÄIVÄMÄÄRÄT  
KESÄLLÄ 1986

VIKKO	PÄIVÄMÄÄRÄT
25	16.6.-22.6.
26	23.6.-30.6.
28	7.7.-13.7.
29	14.7.-20.7.
30	21.7.-27.7.
32	4.8.-10.8.
33	11.8.-17.8.
35	25.8.-31.8.



